第 28 卷　第 5 期　2016 年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28　No.5　Sep.　2016

镀锌钢表面硅烷掺杂电泳漆涂层的腐蚀电化学行为研究

赵艳丽　高　媚　胡吉明　张鉴清　曹楚南

浙江大学化学系 杭州 310027

摘要：将γ-(2，3环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS) 掺杂到不含颜料的水性环氧树脂中，通过一步电泳法在镀锌钢表面构建得到硅烷掺杂的电泳漆涂层。采用电化学阻抗谱和扫描电化学显微镜技术研究了涂层体系的防护性能，并结合其它手段开展了机理研究。结果表明，有机硅烷的加入能够显著提高环氧电泳漆涂层在腐蚀介质中的防护性能，硅烷掺杂抑制环氧涂层的吸水和溶胀。提出了硅烷掺杂电泳漆涂层的如下防护机理：一方面，GPTMS 的掺杂增加了涂层的交联程度；另一方面，电泳过程中促进 GPTMS 组分在金属与涂层界面的优先沉积形成富集层，从而提高了基体与涂层间的结合力。

关键词：金属防护　阴极电泳　硅烷掺杂　镀锌钢

中图分类号：TG172　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1002-6495(2016)05-0407-08

Electrochemical Investigation of Corrosion Performance of Electrophoretic Hybrid Epoxy-silane Coatings on Galvanized Steel

ZHAO Yanli, GAO Mei, HU Jiming, ZHANG Jianqing, CAO Chunan

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract: γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) was doped into pigment-free waterborne epoxy to prepare silane-incorporated coatings on galvanized steel by electrophoresis. The corrosion performance of the prepared coatings was then studied by means of electrochemical impedance spectroscopy and scanning electrchemical microscopy. Results showed that the addition of organosilane significantly improves the corrosion performance of electrophoretic epoxy coatings in corrosive medium. Silane incorporation suppresses the water absorption and inhibits the swelling of epoxy coating. The corrosion protection mechanism was proposed. On one hand, the addition of GPTMS improves the cross-linking degree of the coating; and on the other hand, GPTMS-enriched layer which was preferentially formed at the metal/coating interface during the electrophoresis process results in better adhesion between the substrate and the coating.

Key words: protection of metal, cathodic electrophoresis, silane incorporation, galvanized steel

1 前言

电泳涂装由于操作简单、低毒、自动化程度高、可控性好等优点，在许多行业得到了广泛应用[1-3]。电泳涂层的腐蚀防护机制在于其物理屏障作用和涂层中含有的缓蚀剂或颜料产生的缓蚀作用[4-6]。进行电泳涂装之前，预处理层必不可少，因为它不仅能提供短期防护，更重要的是它能增强金属基体和有机涂层之间的交联作用[7]。

在大多数涂装体系中，磷酸盐转化膜和铬酸盐

定稿日期：2015-12-24
基金项目：国家自然科学基金项目 (51671174 和 51371159) 资助
作者简介：赵艳丽，女，1990 年生，硕士生
通讯作者：胡吉明，E-mail：kejmhu@zju.edu.cn，研究方向为绿色防护体系
DOI：10.11903/1002.6495.2015.358

钝化膜是两种常用的传统预处理层，这些预处理层能够提供良好的附着力，提高涂装系统的防护性能。然而，由于其含有的六价铬毒性大、易致癌，P易使水体富营养化，因此，磷酸盐和铬酸盐在腐蚀防护领域的应用日益受到限制[8-10]。

近年来，许多环境友好的预处理技术发展迅速，有望取代传统的磷化和铬酸盐钝化处理。在这些技术中，通过浸涂或旋涂在基体上形成有机硅烷膜的硅烷化处理被认为是一种有发展前景的技术并受到广泛关注[11-16]。硅烷膜的形成源于溶胶-凝胶过程，首先，硅烷试剂水解产生硅醇 (Si—OH)，随后，硅醇之间以及硅醇与羟基化的金属基体之间的缩合反应分别形成 Si—O—Si 和 Si—O—Metal 共价键，这些共价键不仅能提供短时屏障作用，而且可以为基体和后续涂层之间提供良好的结合力。到目前为止，人们已对硅烷膜[17-20]和硅烷膜/有机涂层体系[21,22]进行了广泛的研究。与传统硅烷化后再进行涂装的方法不同，将硅烷试剂加入涂装体系一步制备“超级涂层”的方法更具有吸引力[23-25]。无论是水性还是有机溶剂的“超级涂层”对 Al、镀锌钢和镁合金都表现出良好的防护性能[23,25-28]。

Mandler 等[29]于 1999 年提出的阴极电辅助沉积技术为硅烷溶胶-凝胶膜的制备开辟了新的途径，其机理基于碱催化的溶胶-凝胶过程：当在基体施加阴极电位时，水发生分解或氧还原产生的 OH^- 使电极附近溶液的 pH 值升高，进而“原位”促进硅烷分子的缩聚成膜。由于在合适的电沉积条件下可以制备密度更高、厚度更大的膜层，所以这项技术被应用于制备有良好防护性能的硅烷膜。

最近，van Ooij 课题组[30]和本研究组[31]分别报道了采用一步阴极电沉积技术制备有机硅烷掺杂的阴极电泳漆“超级涂层”体系。这种超级涂层能够显著提高镀锌钢的耐蚀性能。然而，前面提到的论文里使用的商业化电泳漆中含有颜料组分，这使得我们难以得到硅烷掺杂对提高“超级涂层”防护性能的真实影响规律。本文中将有机硅烷分子掺杂到水性环氧清漆 (不含颜填料) 中，在镀锌钢上制备得到透明的阴极电泳涂层，侧重通过电化学阻抗谱技术和微区的扫描电化学显微镜技术，研究上述复合涂层的腐蚀电化学行为。

2 实验方法

将镀锌层厚度为5 μm的电镀锌板 (上海宝钢集团提供) 切割为3 cm×4 cm的片状基体，在自制碱性除油液 (Na_2CO_3 8 g/L，$Na_2SiO_3\cdot9H_2O$ 5 g/L，$Na_5P_3O_{10}$ 8 g/L，$C_{12}H_{25}NaO_3S$ 1 g/L，Triton X-100 5 mL/L，60 ℃) 中超声清洗15 min，然后依次在丙酮、乙醇中超声清洗15 min，最后用去离子水清洗后吹干。所用的γ-(2，3环氧丙氧) 丙基三甲氧基硅烷 (GPTMS，纯度＞95.0%) 由武汉大学有机硅新材料股份有限公司提供。所用的水性阴极电泳环氧清漆 (固体含量60%) 由PPG涂料天津有限公司提供。

将环氧电泳漆与去离子水按照质量比为1∶1的比例混合并在200 r/min的转速下机械搅拌24 h，之后加入相应质量的GPTMS (0.5%，3.0%，5.0%，均相对于电泳漆的质量比) 并再次搅拌30 min，最后得到的电泳漆pH值为6.9。镀锌钢基体的边缘及背面用绝缘胶带封装，仅裸露出约6 cm^2的面积。镀锌钢基体作为工作电极，石墨片作为对电极，两电极相距10 cm，施加80 V直流电压电泳5 min，得到的样品用去离子水彻底清洗，在180 ℃下固化15 min，得到厚度为 (20±2) μm的透明涂层样品。所有涂层样品在测试前在干燥器中室温保存7 d。本研究中得到的电泳涂层只是底漆涂层，实际应用中可以在其之上涂覆其他涂层。

电化学阻抗谱 (EIS) 测试采用三电极体系，涂层样品 (裸露面积约为6 cm^2) 为工作电极，Ag/AgCl (饱和KCl溶液) 电极为参比电极，铂片为对电极，测试溶液为3.5%NaCl (质量分数) 溶液。所用仪器为M273恒电位仪配合M5210锁相放大器，在开路电位下，施加振幅为20 mV的正弦波电位扰动，频率范围为10^5~10^{-2} Hz。测试之前，涂层样品需在测试溶液中浸泡0.5 h直到电位达到稳态。测试3个平行样以确保数据的可重复性，用Zview软件进行数据拟合。

扫描电化学显微镜 (SECM) 测试在CHI920C工作站上完成，直径10 μm的Pt探针为工作电极，铂丝为对电极，Ag/AgCl (饱和KCl) 为参比电极，涂层样品作为基体安装在小型电解池底部。此测试采用了两种模式，在测试完整涂层的溶胀吸水实验中，采用负反馈模式，以0.1 mol/L NaCl和0.01 mol/L二茂铁甲醇溶液作为氧化还原探针，将基体 (1 cm×1 cm) 浸泡在溶液中，固定探针与基体的距离，在探针上施加0.5 V电位，记录探针的反馈电流。探针与基体的距离用拟合逼近曲线来确定，当负反馈效应达到电流的75%时，将探针上抬15 μm并固定。在测定基体腐蚀速度实验中，采用氧气竞争模式，测试裸露基体附近溶液中残留氧的浓度。以划痕 (1000 μm×200 μm，划痕深至基体) 涂层作为样品，以0.1 mol/L NaCl为电解液，探针上施加−0.7 V电位，从划痕一侧跨过划痕扫描至另一侧，探针与涂层的距离约为

15 μm，在此电位下记录探针电流以确保探针上的氧还原反应是受扩散控制的。

用手术刀在涂层表面划出1 cm×200 μm深至基体的划痕，25 ℃下将缺陷涂层样品在3.5%NaCl溶液中浸泡12 d后超声清洗15 min以确保腐蚀产物与缺陷完全分离，之后向浸泡溶液中添加稀盐酸来溶解腐蚀产物。采用原子吸收光谱 (Hitachi，180-80) 测定浸泡液中Zn^{2+}浓度。

傅里叶变换红外光谱测试在Nicolet 470红外光谱仪上完成，以裸镀锌钢基体作为背景，分辨率为8 cm^{-1}，扫描次数为64次。

3 结果与讨论

图1给出了在3.5%NaCl溶液中浸泡45 d后纯电泳涂层和GPTMS掺杂电泳涂层的阻抗Bode图。从图1a可看出，掺杂硅烷的电泳涂层阻抗值均大于纯电泳涂层的阻抗，且随着GPTMS的掺杂量的增加，涂层的阻抗值也明显增大，当硅烷掺杂量为3.5%时阻抗达到最大值，而当GPTMS的掺杂量过多 (5.0%) 时则会产生负面影响。在刷涂工艺制备所得“超级涂层”中也曾观察到类似的现象，即过量硅烷的掺杂引起涂层防护性能的恶化[27,28]。可能的原因为，一方面，过量的硅烷单体导致涂层的吸水量增大[27]，另一方面，过量的硅烷单体可能会降低其涂层主体间的相容性。图1b的相位角图的数据与阻抗图基本一致，涂层样品的阻抗值越大，相位角也越大。

采用合适的等效电路对阻抗谱进行数据拟合，可以得到涂层的内在性质和涂层/金属界面的电化学行为[31,32]。图2给出了3种典型的等效电路模型对阻抗谱数据进行拟合。模型a由涂层微孔中填充的电解溶液的溶液电阻 (R_{po}) 和涂层电容 (C_c) 组成，适用于浸泡初期。在这个阶段，电解质还未到达金属基体。随着浸泡时间的延长，水和腐蚀性离子通过微孔到达金属表面，发生电化学反应，适用于模型b。此等效电路中新出现的时间常数 ($C_{dl}R_{ct}$) 是由金属/溶液界面的双电层电容 (C_{dl}) 和电荷转移电阻 (R_{ct}) 组成。当经过长时间的浸泡，腐蚀产物在界面发生累积，向溶液侧的扩散过程受阻，适用于模型c。此模型中，R_{diff}和C_{diff}分别代表扩散电阻和扩散电容[32]。

为了得到更加准确的拟合结果，等效电路中的电容元件 (C) 均用常相位元件 (CPE) 代替，CPE的阻抗表达式为：

$$Z_{CPE} = 1/[Y_0(j\omega)]^n \tag{1}$$

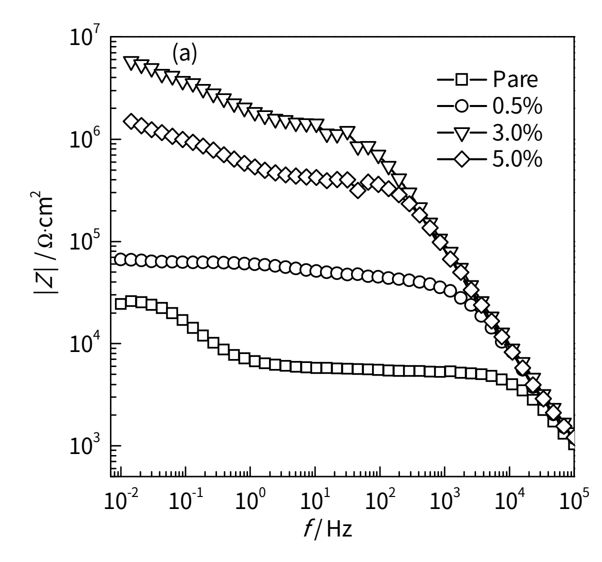
式中，Y_0为CPE常数，n为CPE系数 (数值在−1~1之间)，ω为角频率。电容C_c和C_{dl}的值由下列等式计算出[33]：

$$C_c = (Y_{o,c})^n c(1/R_s + 1/R_{po})^{[(n_c^{-1})/n_c]} \tag{2}$$

$$C_{dl} = (Y_{o,dl})^n dl(1/R_s + 1/R_{ct})^{[(n_{dl}^{-1})/n_{dl}]} \tag{3}$$

其中，$Y_{o,c}$，n_c分别为对应于涂层电容 (C_c) 的CPE常数和CPE系数；$Y_{o,dl}$，n_{dl}分别为对应于双电层电容 (C_{dl}) 的CPE常数和CPE系数。

涂层电容C_c用于表征聚合物涂层阻挡水向涂层内部渗透的性能。如图3a所示，在浸泡初期，随着水通过微孔迅速渗入，所有涂层的涂层电容 (C_c) 值明显增大，随后逐渐达到稳态。在整个浸泡过程中，GPTMS掺杂涂层的C_c值都比纯电泳涂层低，这表明



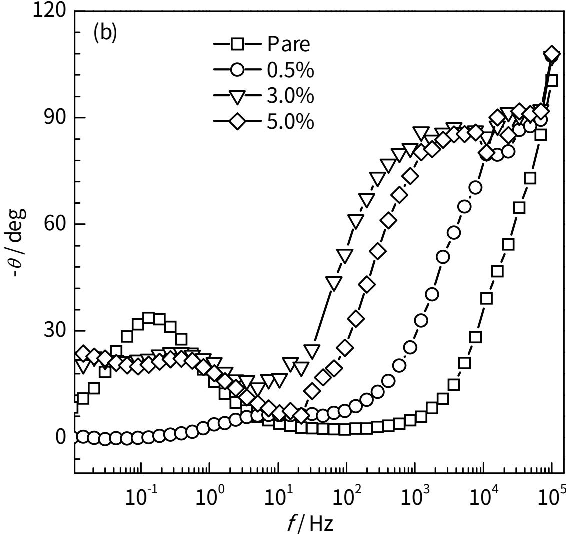


图1 镀锌钢基体上纯电泳涂层和不同GPTMS掺杂量电泳涂层浸泡在3.5%NaCl溶液中45d的Bode模值图和相位角图

Fig.1 Impedance module (a) and phase angle (b) of pure and 0.5%, 3.0% and 5.0% GPTMS-incorporated electrophoretic epoxy coatings on galvanized steel after immersion in 3.5%NaCl solution for 45 d

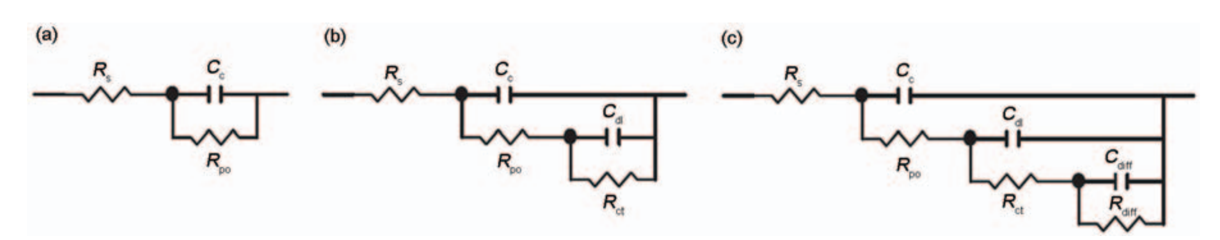


图2 不同浸泡阶段EIS数据拟合金属有机涂层等效电路模型

Fig.2 Equivalent electric circuits of organic coated metals used for the fitting of EIS data at different immersion periods: (a) initial immersion period, (b) electrochemical corrosion reaction occurs, (c) intensive corrosion reaction occurs and the transport of corrosion products becomes rate-determining step

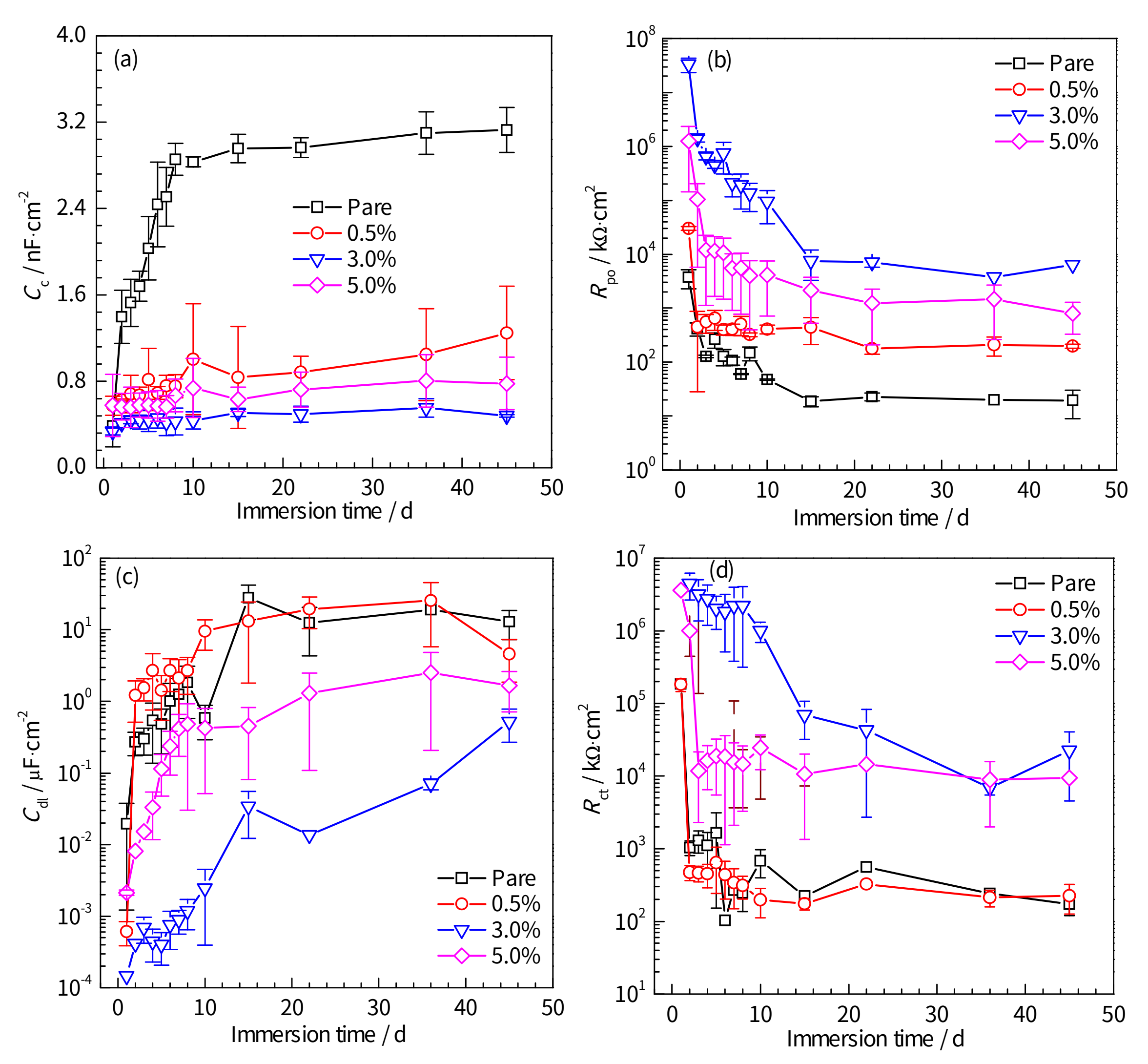
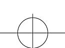


图3 镀锌钢上覆盖纯电泳漆涂层和不同GPTMS浓度改性电泳漆涂层在3.5%NaCl溶液浸泡过程中拟合参数演化图

Fig.3 Evolution of C_c (a), R_{po} (b), C_{dl} (c) and R_{ct} (d) derived from EIS data for galvanized steel covered with pure and 0.5%, 3.0%, and 5.0% GPTMS-modified electrophoretic epoxy coatings during the immersion in 3.5%NaCl solution

硅烷的掺杂阻碍了水在环氧涂层中的渗入。随着GPTMS含量的增加，涂层电容先减少后增大，当GPTMS掺杂量为3.0%时，涂层电容 C_c 达到最小值。涂层电阻 R_{po} 用于表征涂层微孔中电解质溶液的总电阻。图3b所示，在浸泡前10 d，所有涂层的涂层电阻 R_{po} 值迅速下降，在后续浸泡过程中基本不变。GPTMS掺杂涂层的涂层电阻 R_{po} 值比纯电泳漆涂层高，这表明GPTMS掺杂涂层对腐蚀性离子的屏障作用更强。

界面双电层电容 C_{dl} 和电荷转移电阻 R_{ct} 用于测



量金属与电解质溶液界面发生腐蚀反应活性位点的总数,可反映有机涂层的真实剥离面积。图3c和3d表明,对于所有涂层,随着浸泡时间的延长,活性位点的数量增加,使得双电层电容 C_{dl} 增大,同时电荷转移电阻 R_{ct} 下降。与纯环氧涂层相比,GPTMS掺杂涂层样品的双电层电容 C_{dl} 更低,电荷转移电阻 R_{ct} 更高,这表明硅烷的掺杂阻碍了涂层的剥离过程,抑制了电化学界面的恶化。前面得出的化学和电化学参数清楚地表明,GPTMS的掺杂不仅提高了环氧涂层的防护性能,还增强了涂层与金属的结合力从而改善涂装体系的耐蚀性能。

图4给出了在3.5%NaCl溶液浸泡过程中完整的纯电泳涂层和GPTMS掺杂量为3.0%的电泳涂层的光学照片。浸泡6 d后,纯电泳漆涂层上出现了水泡,而GPTMS掺杂涂层样品没有明显变化。浸泡12 d后,纯电泳漆涂层三分之一的面积出现了降解,而GPTMS掺杂涂层仅观察到少量水泡,这表明掺杂适量的GPTMS能明显降低涂层的降解速率,提高防腐性能,这与EIS得到的结论是一致的。

在完整涂层表面划出1.0 cm×200 μm的划痕,模拟涂层服役过程中被破坏或本身存在缺陷时的情况。图5为有缺陷的纯电泳涂层和GPTMS掺杂涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡12天前后的光学照片。从图中可以看出,由于水和侵蚀性离子的侵入,纯电泳涂层样品上划痕周围的涂层与基体出现了剥离,而对于GPTMS掺杂涂层,腐蚀仅发生在缺陷处,并没有扩大,这表明涂层中GPTMS的存在减缓了水和侵蚀性离子从缺陷处向周围区域的扩散,从而提高了耐腐蚀性能。锌离子浓度测试得出,有缺陷的纯电泳涂层和GPTMS含量为3.0%的涂层锌基体腐蚀速率分别为71.7和30.9 μg/d。

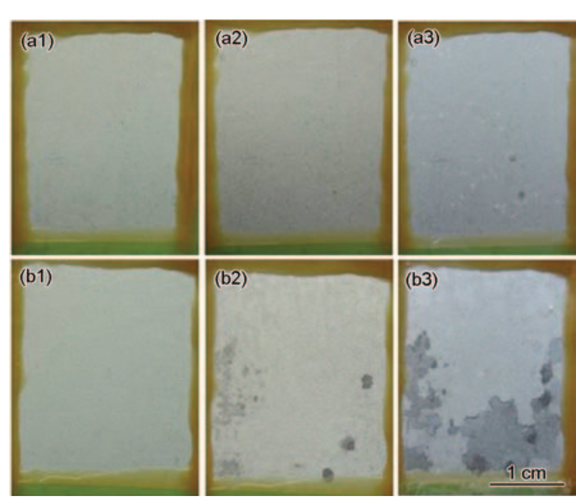


图4 完整的纯电泳漆涂层和GPTMS含量为3.0%的电泳涂层分别浸泡在3.5%NaCl溶液中不同时间的光学照片

Fig.4 Optical images of intact pure (a) and 3.0% GPTMS-modified (b) electrophoretic epoxy coatings on galvanized steel after immersion in 3.5%NaCl solution for 0 d (a1, b1), 6 d (a2, b2) and 12 d (a3, b3)

利用SECM进一步原位监控微米尺度区域内有机涂层的吸水溶胀行为和涂层下金属基体的腐蚀特性。近些年来,作为EIS的补充,SECM技术已经成为监测涂层失效和金属腐蚀的有力工具[34-37]。在SECM的反馈模式中,以镀锌钢上的完整涂层作为基体,浸泡在0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L 二茂铁甲醇溶液中。二茂铁甲醇作为电活性分子测量探针与涂层表面之间的高度。探针电流 i_T,是探针与基体之间距离的函数,在探针上施加0.5 V (*vs* Ag/AgCl) 电位,在这个电位下二茂铁甲醇的氧化是由扩散控制的,通过记录探针电流来测量逼近曲线。通过使用下列非导电基体的近似方程来拟合逼近曲线,从而计算出探针与基体的距离 d[38]:

$$I_T(L)=[0.292+1.5151/L+0.6553\exp(-2.4035/L)]^{-1} \tag{4}$$

式中,$I_T(L)=i_T/i_{T,\infty}$, $L=d/a$, a 为探针半径,$i_{T,\infty}$ 为探针远离基体时的探针电流。浸泡过程中通过测量完整涂层上方逐渐降低的探针电流从而得出涂层的溶胀行为[36,37]。

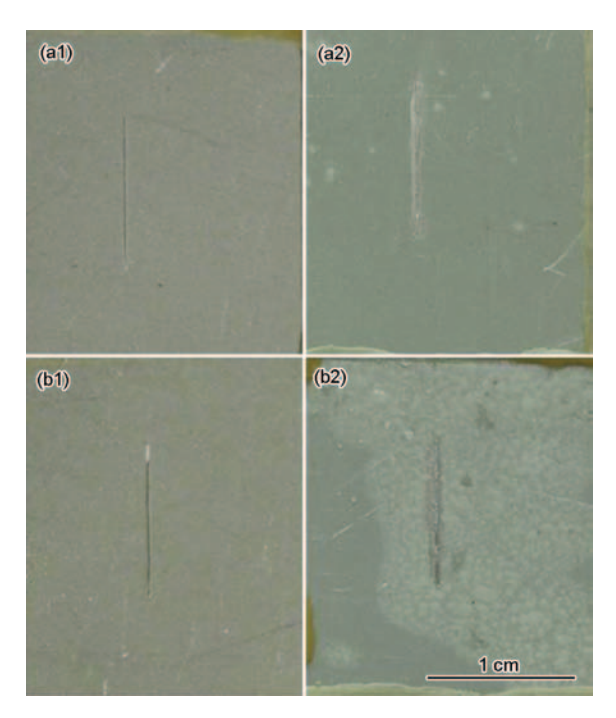


图5 有缺陷的纯电泳涂层和GPTMS含量为3.0%电泳涂层在3.5%NaCl溶液中浸泡12 d前后的光学照片

Fig.5 Optical images of line-scratched pure (a) and 3.0% GPTMS-modified (b) electrophoretic epoxy coatings on galvanized steel before (a1, b1) and after immersion in 3.5%NaCl solution for 12 d (a2, b2)

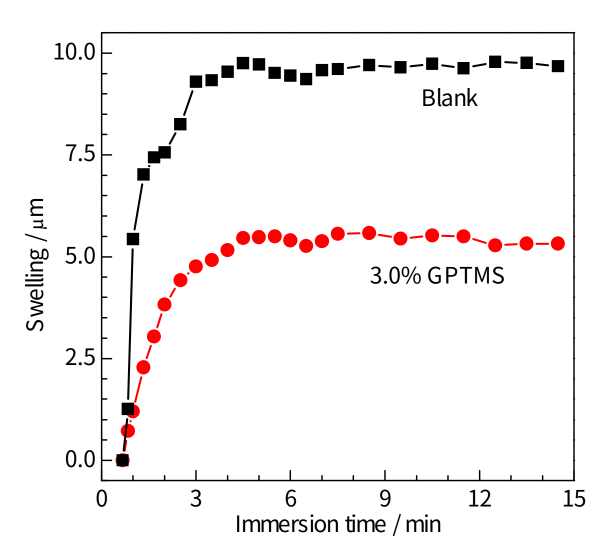


图6 纯电泳漆涂层和GPTMS含量为3.0%的电泳涂层浸泡在0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L二茂铁甲醇溶液中涂层的溶胀随时间变化

Fig.6 Swelling of pure and 3.0% GPTMS-modified electrophoretic epoxy coatings during immersion in 0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L ferrocene solution

图6为在0.1 mol/L NaCl+0.01 mol/L二茂铁甲醇溶液中浸泡的纯电泳涂层和GPTMS掺杂涂层的溶胀变化。在浸泡前5 h，涂层发生快速溶胀，之后趋于稳定。纯电泳涂层在15 h内溶胀了10 μm，是GPTMS掺杂涂层溶胀值的两倍。一般认为，有机涂层的溶胀是水、侵蚀性离子与聚合物基体相互作用的结果[39]。从图中看出，适当量GPTMS的添加减少了水的吸收，阻碍了环氧涂层中离子的转移，因此抑制了涂层的溶胀。

同时，利用SECM技术监测了缺陷涂层处金属的腐蚀反应[40,41]。当缺陷涂层样品浸泡在腐蚀介质中时，腐蚀迅速发生，此过程会消耗附近溶液中的溶解氧。在0.1 mol/L NaCl溶液中Pt探针的伏安图表明电位低于−0.5 V时发生氧气的还原反应($O_2+2H_2O+4e^-\rightarrow 4OH^-$)。因此，在本研究中，利用氧气竞争模式，将探针被固定在缺陷涂层裸露金属上方，并施加−0.7 V电位监控溶解氧的浓度。图7给出了浸泡过程中探针上发生O_2还原反应的电流随浸泡时间的变化。由于用于金属腐蚀的氧气加速消耗，使得纯电泳涂层样品探针电流迅速减少，而GPTMS掺杂样品的O_2消耗速率更小。上述结果表明，掺杂硅烷的电泳涂层在微米尺寸的缺陷区域表现出更高的防护性能。

研究发现[24,42]硅烷掺杂可显著提高有机涂层与金属基体的结合力，Jiang等[43]认为主要的原因是在金属基体表面发生了硅烷组分的富集。图8给出了不同电泳时间(厚度)下硅烷掺杂涂层的FTIR测试

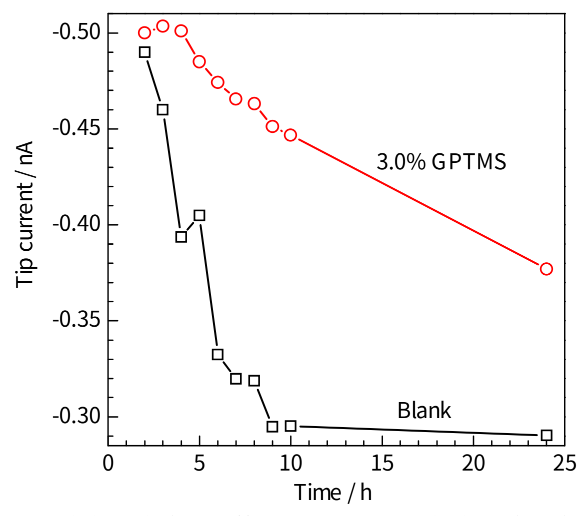


图7 纯电泳漆涂层和掺杂3.0% GPTMS的电泳涂层在0.1 mol/L NaCl溶液浸泡过程中，缺陷处的探针电流随时间的变化

Fig.7 Tip current measured at −0.7 V *vs* Ag/AgCl over the artificial scratches of pure and 3.0% GPTMS-modified electrophoretic epoxy coatings during the immersion in a 0.1 mol/L NaCl solution (Tip-coating distance: 15 μm)

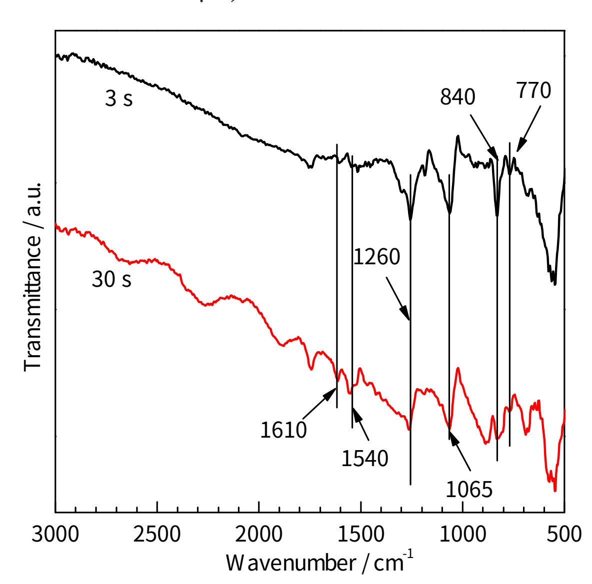


图8 在含3.0%GPTMS的电泳漆中分别电泳3和30 s制备得到的电泳涂层的掠角反射红外光谱

Fig.8 FTRA-IR spectra of the 3.0% GPTMS-modified electrophoretic epoxy coatings prepared by electrphoresis for 3 and 30 s

结果。图中显示，840和1065 cm^{-1}波数下对应—Si—O—Si键或Si—O—Metal键的特征吸收峰，770和1540 cm^{-1}为—Si—C—键的特征吸收峰[44]。随着电泳时间的延长，这些键的吸收峰强度减弱，即硅烷组分的含量下降。换句话说，这表明硅烷组分可优先沉积且富集在基体与涂层的界面。1250和1610 cm^{-1}为环氧树脂苯环的特征吸收峰，随着电泳时间的延

长,环氧涂层持续沉积,使得该特征峰吸收强度增强。可以认为,基体与涂层界面硅烷组分的富集增强了电泳涂层的结合力,这也是使电泳超级涂层防护性能提高的另一个重要原因。

4 结论

适当含量的GPTMS掺杂提高了电泳涂层的防腐蚀性能。电泳涂层制备过程中,硅烷组分会优先富集在金属与涂层界面。这种硅烷膜作为涂层体系的助粘剂,能阻碍超级涂层的界面失效过程,另一方面,硅烷掺杂也能增强环氧涂层的整体结构,从而使涂层电容降低,孔隙电阻升高,减少硅烷掺杂涂层的溶胀速率。

参考文献

[1] Fieberg A, Reis O. UV curable electrodeposition systems [J]. Prog. Org. Coat., 2002, 45(2): 239

[2] Besra L, Liu M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 52(1): 1

[3] Poelman M, Olivier M G, Gayarre N, et al. Electrochemical study of different ageing tests for the evaluation of a cataphoretic epoxy primer on aluminium [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 54(1): 55

[4] Dehri I, Erbil M. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach [J]. Corros. Sci., 2000, 42(6): 969

[5] Pen C L, Lacabanne C, Pébère N. Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: Influence of fillers [J]. Prog. Org. Coat., 2000, 39(2): 167

[6] Mišković-stanković V B, Dražić D M, Teodorović M J. Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel [J]. Corros. Sci., 1995, 37(2): 241

[7] Olivier M G, Poelman M, Demuynck M, et al. EIS evaluation of the filiform corrosion of aluminium coated by a cataphoretic paint [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 52(4): 263

[8] Niknahad M, Moradian S, Mirabedini S M. The adhesion properties and corrosion performance of differently pretreated epoxy coatings on an aluminium alloy [J]. Corros. Sci., 2010, 52(6): 1948

[9] Kartsonakis I A, Balaskas A C, Kordas G C. Influence of cerium molybdate containers on the corrosion performance of epoxy coated aluminium alloys 2024-T3 [J]. Corros. Sci., 2011, 53(11): 3771

[10] Shi H W, Han E-H, Liu F C. Corrosion protection of aluminium alloy 2024-T3 in 0.05 M NaCl by cerium cinnamate [J]. Corros. Sci., 2011, 53(7): 2374

[11] Subramanian V, van Ooij W J. Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with films of organofunctional silanes [J]. Corrosion, 1998, 54(3): 204

[12] Montemor M F, Ferreira M G S. Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy [J]. Electrochim. Acta, 2007, 52(27): 7486

[13] Zucchi F, Grassi V, Frignani A, et al. Influence of a silane treatment on the corrosion resistance of a WE43 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200(12): 4136

[14] Deflorian F, Rossi S, Fedrizzi L. Silane pre-treatments on copper and aluminium [J]. Electrochim. Acta, 2006, 51(27): 6097

[15] Zucchi F, Frignani A, Grassi V, et al. The formation of a protective layer of 3-mercapto-propyl-trimethoxy-silane on copper [J]. Corros. Sci., 2007, 49(3): 1570

[16] Zomorodian A, Brusciotti F, Fernandes A, et al. Anti-corrosion performance of a new silane coating for corrosion protection of AZ31 magnesium alloy in Hank's solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 206(21): 4368

[17] Zhu D Q, van Ooij W J. Corrosion protection of metals by water-based silane mixtures of bis-[trimethoxysilylpropyl]amine and vinyltriacetoxysilane [J]. Prog. Org. Coat., 2004, 49(1): 42

[18] Zhu D Q, van Ooij W J. Enhanced corrosion resistance of AA 2024-T3 and hot-dip galvanized steel using a mixture of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl] amine [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49(7): 1113

[19] Montemor M F, Cabral A M, Zheludkevich M L, et al. The corrosion resistance of hot dip galvanized steel pretreated with Bis-functional silanes modified with microsilica [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 200(9): 2875

[20] Palanivel V, Huang Y, van Ooij W J. Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5 M NaCl solution [J]. Prog. Org. Coat., 2005, 53(2): 153

[21] Zand B N, Mahdavian M. Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminum [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203(12): 1677

[22] Fedel M, Druart M E, Olivier M, et al. Compatibility between cataphoretic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel [J]. Prog. Org. Coat., 2010, 69(2): 118

[23] Seth A, van Ooij W J. Novel, water-based high-performance primers that can replace metal pretreatments and chromate-containing primers [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2004, 13(4): 468

[24] Wang P, Schaefer D W. Why does silane enhance the protective properties of epoxy films? [J]. Langmuir, 2008, 24(23): 13496

[25] Brusciotti F, Snihirova D V, Xue H B, et al. Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy [J]. Corros. Sci., 2013, 67: 82

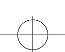
[26] Seth A, van Ooij W J, Puomi P, et al. Characterization of one-step, chromate-free, primer systems using liquid-state ^{29}Si and ^{13}C NMR [J]. Prog. Org. Coat., 2007, 60(3): 170

[27] Ji W G, Hu J M, Zhang J Q, et al. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation [J]. Corros. Sci., 2006, 48(11): 3731

[28] Ji W G, Hu J M, Liu L, et al. Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers [J]. Surf. Coat. Technol., 2007, 201(8): 4789

[29] Shacham R, Avnir D, Mandler D. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces [J]. Adv. Mater., 1999, 11(5): 384

[30] Xue D, van Ooij W J. Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-



resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings [J]. Prog. Org. Coat., 2013, 76(7): 1095

[31] Wu L K, Zhang J T, Hu J M, et al. Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 58

[32] Bonora P L, Deflorian F, Fedrizzi L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion [J]. Electrochim. Acta, 1996, 41(7): 1073

[33] Brug G J, van den Eeden A L G, Sluyters-Rehbach M, et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element [J]. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1984, 176(1): 275

[34] Souto R M, González-García Y, González S. In situ monitoring of electroactive species by using the scanning electrochemical microscope. Application to the investigation of degradation processes at defective coated metals [J]. Corros. Sci., 2005, 47(12): 3312

[35] Eckhard K, Chen X X, Turcu F, et al. Redox competition mode of scanning electrochemical microscopy (RC-SECM) for visualisation of local catalytic activity [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8: 5359

[36] Souto R M, González-García Y, González S. Characterization of coating systems by scanning electrochemical microscopy: Surface topology and blistering [J]. Prog. Org. Coat., 2009, 65(4): 435

[37] Souto R M, González-García Y, González S. Evaluation of the corrosion performance of coil-coated steel sheet as studied by scanning electrochemical microscopy [J]. Corros. Sci., 2008, 50(6): 1637

[38] Bard A J, Fan F R F, Kwak J, et al. Scanning electrochemical microscopy. Introduction and principles [J]. Anal. Chem., 1989, 61 (2): 132

[39] Nguyen T, Bentz D, Byrd E. A study of water at the organic coating/substrate interface [J]. J. Coat. Technol., 1994, 66: 39

[40] Souto R M, Fernández-Mérida L, González S. SECM imaging of interfacial processes in defective organic coatings applied on metallic substrates using oxygen as redox mediator [J]. Electroanal, 2009, 21(24): 2640

[41] Santana J J, González-Guzmán J, Fernández-Mérida L, et al. Visualization of local degradation processes in coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode [J]. Electrochim. Acta, 2010, 55(15): 4488

[42] Wang P, Schaefer D W. Hygrothermal aging of silane-laced epoxy coatings [J]. J. Adhes. Sci. Technol., 2010, 24(4): 699

[43] Jiang M Y, Wu L K, Hu J M, et al. Silane-incorporated epoxy coatings on aluminum alloy (AA2024). Part 2: Mechanistic investigations [J]. Corros. Sci., 2015, 92: 127

[44] van Ooij W J, Zhu D. Electrochemical impedance spectroscopy of Bis-[Triethoxysilypropyl]tetrasulfide on Al 2024-T3 substrates [J]. Corrosion, 2001, 57(5): 413

